



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 日
Date of Application:

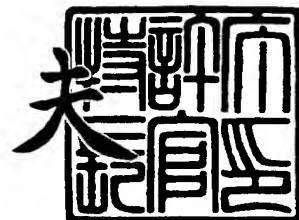
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 0 4 5 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 0 4 5 8]

出 願 人 株式会社フジミインコーポレーテッド
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 2 8 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20021613

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14 550
H01L 21/304 622

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 平野 達彦

【特許出願人】

【識別番号】 000236702

【氏名又は名称】 株式会社 フジミインコーポレーテッド

【代理人】

【識別番号】 100068755

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110535

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

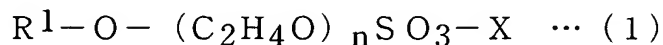
【発明の名称】 研磨用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に配線溝が設けられた絶縁膜上に成膜されているバリア膜と、銅を含有する金属材料により少なくとも配線溝内が完全に埋まるようにバリア膜上に成膜されている導体膜とを有し、前記導体膜を研磨する工程とその後バリア膜を研磨する工程の内のバリア膜を研磨する工程に用いられ、下記の（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）の各成分を含有することを特徴とする研磨用組成物。

（a）：酸化ケイ素

（b）：下記一般式（1）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩



（式中の R^1 は炭素数 3～20 のアルキル基を、 n は 2～30 の整数を、 X はナトリウム、カリウム、アンモニウム又はトリエタノールアミンをそれぞれ示す。）

（c）：ベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種の腐食防止剤

（d）：硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸

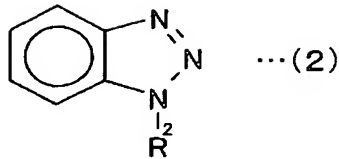
（e）：水

【請求項 2】 前記成分（b）が一般式（1）中の R^1 が炭素数 10～15 のアルキル基を示すものであることを特徴とする請求項 1 に記載の研磨用組成物。

【請求項 3】 前記成分（b）がポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウムであることを特徴とする請求項 2 に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】 前記成分（c）が下記一般式（2）で示されるベンゾトリアゾール誘導体であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

【化1】



(式中の R^2 は水素原子、カルボキシル基を含有するアルキル基、水酸基及び3級アミノ基を含有するアルキル基、水酸基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

【請求項5】 前記成分(c)が1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項4に記載の研磨組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置等における配線構造を形成するための研磨に用いられる研磨用組成物に関するものである。より詳しくは、エロージョンの発生を抑制することができる研磨用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータに使用されるULSI等の高集積化及び高速化に伴い、半導体装置のデザインルールは微細化が進んでいる。よって、半導体装置の配線構造の微細化による配線抵抗の増大に対処するため、配線材料として銅を含有する金属材料の使用が検討されている。

【0003】

銅を含有する金属材料を配線材料として使用する場合、その性質上異方性エッチングによる加工が難しいため、配線構造はCMP (Chemical Mechanical Polishing) 法を用いた方法等によって形成される。この方法では、まず表面に配線溝が凹設された絶縁膜上に、タンタルや窒化タンタル等のタンタル含有化合物により形成されているバリア膜を成膜する。次いで、銅を含有する金属材料によ



り形成されている導体膜を、少なくとも配線溝内が完全に埋まるようにバリア膜上に成膜する。そして、第1の研磨工程で配線溝以外の箇所のバリア膜が露出するまで導体膜を研磨した後、第2の研磨工程で配線溝以外の箇所の絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨し、配線溝内に配線部を形成する。

【0004】

従来の研磨用組成物は、二酸化ケイ素等の研磨材、過酸化水素等の酸化剤、シュウ酸等の還元剤及び水を含有している（例えば特許文献1参照。）。また、二酸化ケイ素等の研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン等のエチレンジアミン誘導体、ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール誘導体及び水を含有しているものもある（例えば特許文献2参照。）。

【0005】

そして、研磨材によって被研磨面を機械的に研磨するとともに、酸化剤及び還元剤、又はシュウ酸によりバリア膜に対する研磨を促進するようになっている。

【0006】

【特許文献1】

特開2000-160139号公報（第4-7頁）

【特許文献2】

特開2001-89747号公報（第5-8頁）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、これら従来の研磨用組成物は、第2の研磨工程に用いられるときには、近接する配線溝により構成されている領域内の絶縁膜が研磨されることによって、該領域の表面が他の領域の絶縁膜の表面に比べて内方へ後退する現象、即ちエロージョンの発生するおそれがあるという問題があった。

【0008】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、エロージョンの発生を抑制することができる研磨用組成物を提供することにある。

【0009】

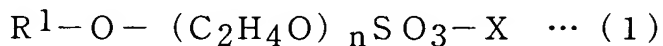
【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明の研磨用組成物は、表面に配線溝が設けられた絶縁膜上に成膜されているバリア膜と、銅を含有する金属材料により少なくとも配線溝内が完全に埋まるようにバリア膜上に成膜されている導体膜とを有し、前記導体膜を研磨する工程とその後バリア膜を研磨する工程の内のバリア膜を研磨する工程に用いられ、下記の (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の各成分を含有することを特徴とするものである。

【0010】

(a) : 酸化ケイ素

(b) : 下記一般式 (1) で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩



(式中の R^1 は炭素数 3 ~ 20 のアルキル基を、 n は 2 ~ 30 の整数を、 X はナトリウム、カリウム、アンモニウム又はトリエタノールアミンをそれぞれ示す。)

(c) : ベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種の腐食防止剤

(d) : 硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸

(e) : 水

請求項 2 に記載の発明の研磨用組成物は、請求項 1 に記載の発明において、前記成分 (b) が一般式 (1) 中の R^1 が炭素数 10 ~ 15 のアルキル基を示すものであることを特徴とするものである。

【0011】

請求項 3 に記載の発明の研磨用組成物は、請求項 2 に記載の発明において、前記成分 (b) がポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウムであることを特徴とするものである。

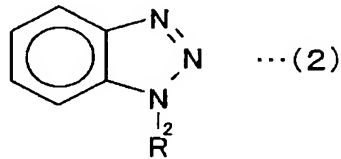
【0012】

請求項 4 に記載の発明の研磨用組成物は、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一

項に記載の発明において、前記成分 (c) が下記一般式 (2) で示されるベンゾトリアゾール誘導体であることを特徴とするものである。

【0013】

【化2】



(式中の R² は水素原子、カルボキシル基を含有するアルキル基、水酸基及び 3 級アミノ基を含有するアルキル基、水酸基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

請求項 5 に記載の発明の研磨用組成物は、請求項 4 に記載の発明において、前記成分 (c) が 1- [N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノメチル] ベンゾトリアゾールであることを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体化した実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

半導体装置の配線構造を形成するときには、図 1 に示すように、まず図示しない半導体基板上の絶縁膜 11 表面に、公知のリソグラフィ技術及びパターンエッチング技術等により回路設計に基づく所定のパターンの配線溝 12 を形成する。絶縁膜 11 の具体例としては TEOS (テトラエトキシシラン) 等を用いた CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の方法によって形成される SiO₂ 膜の他、SiOF 膜、SiOC 膜等が挙げられる。

【0015】

次に、後述する導体膜 13 中の銅が絶縁膜 11 中に拡散するのを防止するために、スパッタリング法等によって、配線溝 12 が形成された絶縁膜 11 上にバリア膜 14 を所定の厚みで成膜する。このとき、バリア膜 14 表面において、配線溝 12 に対応する箇所は配線溝 12 によって凹状に形成される。このバリア膜 14 は、タンタルや窒化タンタル等のタンタル含有化合物により形成される。

【0016】

続いて、少なくとも配線溝 12 内が完全に埋まるように、銅を含有する金属材料により導体膜 13 をバリア膜 14 上に成膜する。銅を含有する金属材料の具体例としては銅、銅-アルミニウム合金、銅-チタン合金等が挙げられる。導体膜 13 表面において、配線溝 12 に対応する箇所には、一般に初期段差と呼ばれる配線溝 12 由来の初期凹溝 15 が形成される。そして、配線溝 12 以外の箇所の絶縁膜 11 が露出するまで、CMP 法によって導体膜 13 及びバリア膜 14 を研磨して配線溝 12 内に配線部を形成する。

【0017】

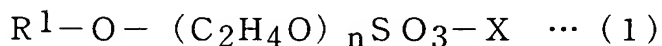
CMP 法では、図 2 に示すように、まず第 1 の研磨工程として配線溝 12 以外の箇所のバリア膜 14 が露出するまで導体膜 13 を研磨した後、図 3 に示すように、第 2 の研磨工程として配線溝 12 以外の箇所の絶縁膜 11 が露出するまでバリア膜 14 を研磨する。本実施形態は、上記第 2 の研磨工程に用いられる研磨用組成物を示すものである。

【0018】

第 2 の研磨工程に用いられる研磨用組成物には、下記の (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の各成分が含有されている。

(a)：酸化ケイ素

(b)：下記一般式 (1) で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩



(式中の R^1 は炭素数 3 ~ 20 のアルキル基を、 n は 2 ~ 30 の整数を、 X はナトリウム、カリウム、アンモニウム又はトリエタノールアミンをそれぞれ示す。)

(c)：ベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種の腐食防止剤

(d)：硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸

(e)：水



成分 (a) の酸化ケイ素は、その機械的研磨作用により、被研磨面を研磨するために含有される。酸化ケイ素の具体例としてはコロイダルシリカ、フュームドシリカ等の製造方法や性状の異なる種々のものが挙げられ、これらは単独で含有してもよいし、二種以上を組み合わせで含有してもよい。これらの中でも、被研磨面に欠陥が発生するのを抑制する効果が高いために、コロイダルシリカが好ましい。

【0019】

成分 (a) の粒子径は好ましくは $2 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 30 \text{ nm}$ である。 2 nm 未満ではバリア膜に対する十分な研磨速度が得られないために研磨速度の低下を招く。一方、 100 nm を超えると、絶縁膜に対する研磨速度が大きくなって絶縁膜が研磨されることによりエロージョン量 e_1 が増大する傾向がある。

【0020】

ここで、成分 (a) の粒子径は、一般的には窒素吸着法 (BET法) により測定された比表面積から求められる平均粒子径や、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 等の電子顕微鏡による測定から求められる平均粒子径である。粒子径は上記による方法以外にも公知のいくつかの粒子測定装置による測定結果から求めることができるが、ここでは窒素吸着法により測定された比表面積から求められる平均粒子径を用いる。また、エロージョン量 e_1 とは、図 4 に示すように、配線溝 12 が密に形成された領域の表面と、他の領域の絶縁膜 11 の配線溝 12 以外の箇所の表面との深さ方向の距離 (高さの差) のことである。

【0021】

研磨用組成物中の成分 (a) の含有量は好ましくは $5 \sim 50 \text{ g/リットル}$ 、より好ましくは $10 \sim 30 \text{ g/リットル}$ である。 5 g/リットル 未満では、成分 (a) の含有量が低いために研磨用組成物の機械的研磨力が不足し、バリア膜に対する十分な研磨速度が得られない。一方、 50 g/リットル を超えると、絶縁膜に対する研磨速度が大きくなって絶縁膜が研磨されることにより、エロージョン量 e_1 が増大する傾向がある。

【0022】

成分 (b) の上記一般式 (1) で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩は、エロージョン量 e_1 を低減してエロージョンの発生を抑制するために含有される。上記一般式 (1) 中の n はエチレンオキサイドの付加数を示す。成分 (b) は、研磨用組成物に含有される金属元素からなる金属不純物による配線構造の金属汚染を抑制するとともに比較的安価で入手が容易なために、上記一般式 (1) 中の X がアンモニウムを示すものであるのが好ましい。

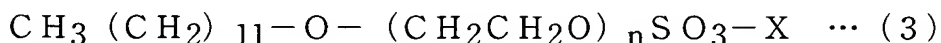
【0023】

ここで、配線構造の金属汚染とは、研磨中に金属不純物が絶縁膜表面に付着したり、絶縁膜中に拡散することをいう。この金属不純物により金属汚染された配線構造は、絶縁膜表面に付着した金属不純物や内部に拡散した金属不純物によってショートやリークが発生し、絶縁不良が起きる。

【0024】

また、成分 (b) は、比較的安価で入手が容易なために上記一般式 (1) 中の R^1 が直鎖状のアルキル基であるものが好ましい。さらに、研磨用組成物の安定性を向上させることができるため、 R^1 が炭素数 10 ~ 15 の直鎖状のアルキル基を示すものがより好ましく、下記一般式 (3) で示されるポリオキシエチレンラウリル硫酸塩が最も好ましい。

【0025】



(式中の n は 2 ~ 30 の整数を、 X はナトリウム、カリウム、アンモニウム又はトリエタノールアミンをそれぞれ示す。)

研磨用組成物中の成分 (b) の含有量は好ましくは 0.02 ~ 4 g / リットル、より好ましくは 0.1 ~ 0.5 g / リットルである。0.02 g / リットル未満では、成分 (b) の含有量が低いためにエロージョン量 e_1 を低減する効果が低く、エロージョンの発生を抑制するのが困難になる。一方、4 g / リットルを超えると、研磨用組成物が凝集しやすくなる傾向がある。

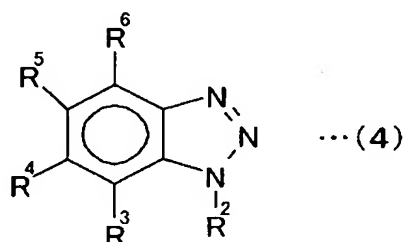
【0026】

成分 (c) のベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群から選ばれる少な

くとも一種の腐食防止剤は、導体膜表面を成分（d）の酸による腐食から保護してその腐食を防止するために含有される。ここで、ベンゾトリアゾール及びその誘導体は、下記一般式（4）で示されるものである。

【0027】

【化3】



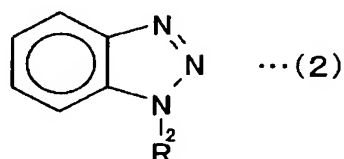
上記一般式（4）中の R^2 は水素原子、カルボキシル基を含有するアルキル基、水酸基及び3級アミノ基を含有するアルキル基、水酸基を含有するアルキル基又はアルキル基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子又はアルキル基を示す。また、4位、5位、6位又は7位の炭素原子を窒素原子に置換してもよいし、1位の窒素原子を炭素原子に置換してもよい。

【0028】

成分（c）は、導体膜表面を酸による腐食から保護する効果が高いことから、下記一般式（2）で示されるベンゾトリアゾール誘導体が好ましい。

【0029】

【化4】



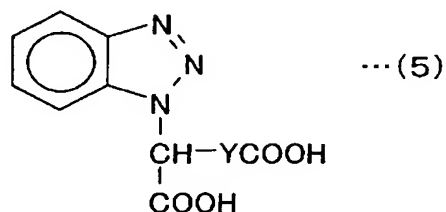
（式中の R^2 は水素原子、カルボキシル基を含有するアルキル基、水酸基及び3級アミノ基を含有するアルキル基、水酸基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。）

上記一般式（2）で示されるベンゾトリアゾール誘導体において、 R^2 がカルボキシル基を有するアルキル基を示すものとしては下記一般式（5）で示される

ものが挙げられ、具体例としては下記式(6)で示される1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

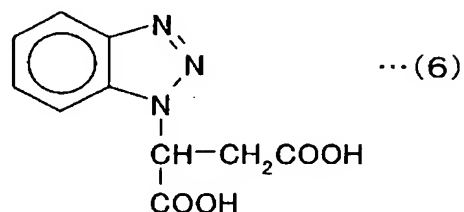
【0030】

【化5】



【0031】

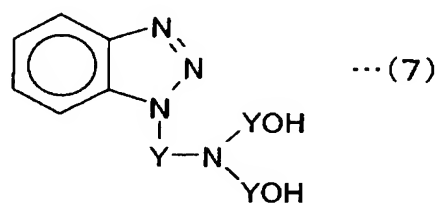
【化6】



また、 R^2 が水酸基及び3級アミノ基を含有するアルキル基を示すものとして下記一般式(7)で示されるものが挙げられ、具体例としては下記式(8)で示される1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールが挙げられる。

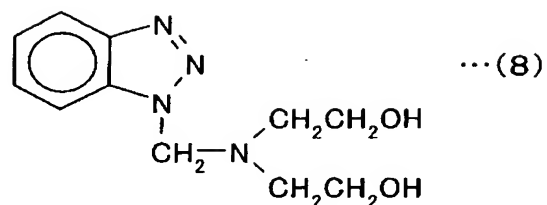
【0032】

【化7】



【0033】

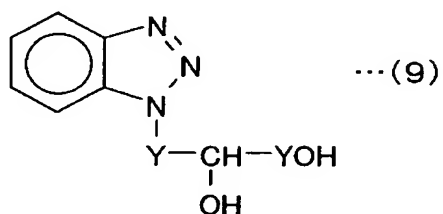
【化 8】



R²が水酸基を含有するアルキル基を示すものとしては下記一般式(9)又は下記一般式(10)で示されるものが挙げられる。これら具体例としては、下記式(11)で示される1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール又は下記式(12)で示される1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

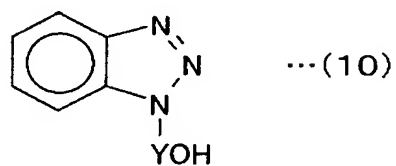
【0034】

【化 9】



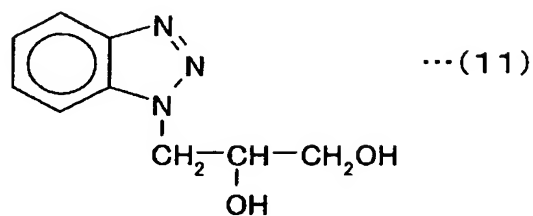
【0035】

【化 10】



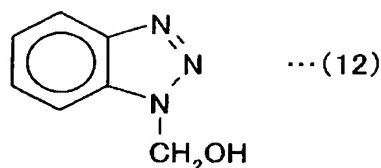
【0036】

【化 11】



【0037】

【化 12】



上記一般式 (5)、(7)、(9) 及び (10) において、Y はアルキレン基を示す。これらは単独で含有してもよいし、二種以上を組み合わせて含有してもよい。成分 (c) は、導体膜表面を酸による腐食から保護する効果がより高いことから、上記式 (8) で示される 1- [N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノメチル] ベンゾトリアゾールがより好ましい。

【0038】

研磨用組成物中の成分 (c) の含有量は好ましくは 0.5 ~ 10 g / リットル、より好ましくは 1 ~ 5 g / リットルである。0.5 g / リットル未満では、導体膜表面を酸による腐食から十分に保護することができないために、導体膜表面が腐食されやすい。一方、10 g / リットルを超えると、研磨用組成物を調製するときに成分 (c) が成分 (e) の水に溶解するのが困難になったり、貯蔵又は輸送するときにその温度が低下することによって成分 (c) が研磨用組成物中に析出するおそれがある。

【0039】

成分 (d) の硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸は、バリア膜に対する研磨速度を向上させるために含有される。成分 (d) は、バリア膜に対する研磨速度を向上させる効果が高いとともに、導体膜表面の酸による腐食を抑制する効果を有するために、乳酸が好ましい。

【0040】

研磨用組成物中の成分 (d) の含有量は好ましくは 1 ~ 20 g / リットル、より好ましくは 3 ~ 10 g / リットルである。1 g / リットル未満では、成分 (d) の含有量が低いためにバリア膜に対する十分な研磨速度が得られない。一方、20 g / リットルを超えると、絶縁膜に対する研磨速度が大きくなって絶縁膜が



過剰に研磨されることによりエロージョン量 e_1 が増大する傾向がある。

【0041】

成分 (e) の水は、各成分の分散媒又は溶媒として作用するために含有される。成分 (e) は、他の成分の作用を阻害するのを防止するために不純物をできるだけ含有しないものが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水等が好ましい。

【0042】

研磨用組成物には、第2の研磨工程において、第1の研磨工程で除去すべき導体膜の一部が残っているときには、残っている導体膜を研磨するために、その他の添加成分として (f) 過酸化水素を含有させるのが好ましい。成分 (f) の過酸化水素は、導体膜に対する研磨速度を向上させるために含有される。

【0043】

研磨用組成物中の成分 (f) の含有量は好ましくは $1 \sim 30 \text{ g/リットル}$ である。 1 g/リットル 未満では、成分 (f) の含有量が低いために導体膜に対して十分な研磨速度が得られにくい。一方、 30 g/リットル を超えると、導体膜に対する研磨速度は促進されずにむしろ抑制されるために、不経済であるばかりか、導体膜に対する十分な研磨速度が得られないおそれがある。

【0044】

研磨用組成物は、成分 (f) 以外のその他の添加成分として、消泡剤等を含ってもよい。成分 (f) 以外のその他の添加成分の研磨用組成物中の含有量は、研磨用組成物の常法に従って決定される。

【0045】

研磨用組成物の pH は、バリア膜に対する研磨速度を向上させるために、好ましくは $1.5 \sim 4$ 、より好ましくは $2 \sim 3$ である。 1.5 未満では研磨用組成物が強酸であり、研磨装置に腐食を起こすおそれがある等取り扱いに注意が必要である。一方、 4 を超えると、成分 (d) の含有量が低いためにバリア膜に対する十分な研磨速度が得られない。

【0046】

研磨用組成物は、管理を容易にするとともに輸送コストを低減するために、濃縮された状態で保管されるとともに、第2の研磨工程に用いられるときには成分（e）と同様の水が混合されて希釈されるように構成されるのが好ましい。ここで、過剰の濃縮では、成分（a）の分散安定性や他の成分の溶解バランスが崩れやすい。

【0047】

このため、濃縮された研磨用組成物と水との体積比は、好ましくは濃縮された研磨用組成物：混合される水＝1：1～3である。研磨用組成物は、上記体積比よりも少ない量の水が混合されるように構成されるときには、希釈に用いる水の量が少ないために、濃縮の度合いが低くなりやすい。一方、上記の体積比よりも多い量の水が混合されるように構成されるときには、希釈に用いる水の量が多いために、濃縮の度合いが高くなって研磨用組成物が凝集しやすくなるおそれがある。

【0048】

研磨用組成物は、成分（e）の水に他の成分を混合し、例えば翼式攪拌機による攪拌や超音波分散等によって、各成分を分散又は溶解させることにより調製される。ここで、成分（e）の水に対する他の成分の混合順序は限定されない。

【0049】

さて、CMP法により配線部を形成するときには、図2に示すように、まず第1の研磨工程で配線溝12以外の箇所のバリア膜14が露出するまで導体膜13を研磨する。次いで、図3に示すように、第2の研磨工程で本実施形態の研磨用組成物を用い、配線溝12以外の箇所の絶縁膜11が露出するまでバリア膜14を研磨する。このとき、近接する配線溝12により構成されている領域において、配線溝12内の導体膜13が研磨されることによりその表面が内方へ後退しても、導体膜13間の絶縁膜11表面に研磨応力が集中するのを成分（b）が抑制することにより、エロージョン量e1を低減することができると推測される。

【0050】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

- ・ 本実施形態の研磨用組成物は成分（b）を含有している。このため、エロ



ージョン量 e_1 を低減することによりエロージョンの発生を抑制することができる。さらに、成分 (c) を含有することにより導体膜表面の酸による腐食を防止することができるとともに、成分 (d) を含有することによりバリア膜に対する研磨速度を向上させることができる。このため、研磨効率を向上させるとともに、導体膜表面の酸による腐食が防止されることによって半導体装置の歩留まりを向上させることができる。

【0051】

・ 成分 (b) を、上記一般式 (1) 中の R^1 が炭素数 10～15 の直鎖状のアルキル基とすれば、研磨用組成物の安定性を高めることができるとともに比較的安価で容易に入手することができる。さらにポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウムとすれば、金属不純物による配線構造の金属汚染を抑制することができる。

【0052】

・ 成分 (c) は上記一般式 (2) で示されるベンゾトリアゾール誘導体が好ましく、上記式 (8) で示される 1- [N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノメチル] ベンゾトリアゾールがより好ましい。この場合、導体膜表面を、酸による腐食からより確実に保護することができる。

【0053】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記 CMP 法において、第 1 の研磨工程としてバリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨した後、第 2 の研磨工程としてバリア膜が露出するまで導体膜を研磨し、次いで第 3 の研磨工程として絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨してもよい。このとき、本実施形態の研磨用組成物は第 3 の研磨工程に用いられる。

【0054】

・ 前記研磨用組成物に過酸化水素が含有されるときには、過酸化水素と他の成分とを別々に分けた状態で調製及び保管し、使用する直前に過酸化水素を他の成分に加えてもよい。このように構成した場合は、研磨用組成物を長時間保管するときに、過酸化水素が研磨用組成物中で分解するのを抑制することができる。

【0055】

・ 前記第1の研磨工程において、導体膜に対する研磨速度が高く構成されている研磨用組成物で研磨するように構成してもよい。このように構成した場合は、第1の研磨工程では研磨時間を短くすることにより、研磨効率を向上させることができる。

【0056】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(実施例1～23及び比較例1～9)

表1に示す各成分を成分(e)の水に混合し、実施例1～23及び比較例1～9の各研磨用組成物を調製した。ここで、成分(a)として、BET法により測定された比表面積と粒子密度とから求められる平均粒子径が12nmのコロイダルシリカを用い、コロイダルシリカの比表面積の測定には、Flow Sorb I 12300 (micromeritics社製)を用いた。また、実施例17及び実施例18ではその他の添加成分として消泡剤を0.03g/リットル混合し、実施例18ではさらに過酸化水素を3g/リットル混合した。

【0057】

表1において、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウムをAで示し、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムをBで示す。ポリアクリル酸アンモニウム(平均分子量1000)をC1で示し、ポリアクリル酸アンモニウム(平均分子量10000)をC2で示し、ポリアクリル酸アンモニウム(平均分子量100000)をC3で示す。アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム(平均分子量400)をDで示し、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル(平均分子量8000、全分子量に対する親水基の割合は30%)をEで示す。

【0058】

さらに、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールをFで示し、ベンゾトリアゾールをGで示し、上記式(6)で示す1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールをHで示す。上記式(11

）で示す 1- (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ベンゾトリアゾールを I で示し、乳酸を J で示し、硝酸を K で示す。

【0059】

そして、被研磨物として銅膜付パターンウエハを用い、予め第 1 の研磨工程として Cu 研磨用スラリー (PLANERLITE-7101; 株式会社フジミインコーポレーテッド製) によって配線溝以外の箇所のバリア膜が露出するまで銅膜付パターンウエハの導体膜を研磨した。このとき、 $10\mu\text{m}$ 幅の配線部におけるディッシング量 d は 1000\AA であり、エロージョン量 e_2 は 0\AA であった。次いで、研磨した銅膜付パターンウエハを各例の研磨用組成物を用いて、第 2 の研磨工程として下記の研磨条件で、終点検出の信号が現れてから時間にして 20 %オーバーの研磨を実施した。

【0060】

ディッシングとは、図 5 に示すように、導体膜 13 が過剰に研磨されることによってバリア膜 14 表面に比べて導体膜 13 表面が内方へ後退することをいい、ディッシング量 d とは、バリア膜 14 の配線溝 12 以外の箇所の表面と導体膜 13 表面との深さ方向の距離 (高さの差) のことである。一方、エロージョン量 e_2 とは、図 6 に示すように、配線溝 12 が密に形成された領域の表面と、他の領域のバリア膜 14 の配線溝 12 以外の箇所の表面との距離 (高さの差) のことである。そして、銅膜付パターンウエハを触針式のプロファイラ (HRP340; KLA-Tencor 社製) を用いて、 $10\mu\text{m}$ 幅の配線部におけるエロージョン量 e_1 の測定を行った。

【0061】

<研磨条件>

研磨機：片面 CMP 用研磨機 (Mirra; アプライドマテリアルズ社製)、研磨物：銅膜付パターンウエハ (SEMATECH 社製、854 マスクパターン、絶縁膜としての TEOS 膜及びバリア膜としてのタンタル膜が成膜されている) 研磨パッド：IC-1000 (ロデール・ニッタ株式会社製の製品名)、定盤回転数：80 rpm、キャリア回転数：80 rpm、研磨加工圧力：2.5 psi (=約 17.3 kPa)、研磨用組成物の供給速度：200 ml/分

【0062】

【表1】

	成分(a)	界面活性剤		成分(c)		成分(d)		エロージョ ン量e1 (Å)
	(g/リットル)	種類	(g/リットル)	種類	(g/リットル)	種類	(g/リットル)	
実施例 1	5	A	0.25	F	2	J	5	0
実施例 2	10	A	0.25	F	2	J	5	0
実施例 3	30	A	0.25	F	2	J	5	0
実施例 4	50	A	0.25	F	2	J	5	50
実施例 5	10	A	0.02	F	2	J	5	50
実施例 6	10	A	0.1	F	2	J	5	20
実施例 7	10	A	0.5	F	2	J	5	0
実施例 8	10	A	4	F	2	J	5	0
実施例 9	10	A	0.25	F	0.5	J	5	0
実施例 10	10	A	0.25	F	1	J	5	0
実施例 11	10	A	0.25	F	5	J	5	0
実施例 12	10	A	0.25	F	10	J	5	0
実施例 13	10	A	0.25	F	2	J	1	0
実施例 14	10	A	0.25	F	2	J	3	0
実施例 15	10	A	0.25	F	2	J	10	0
実施例 16	10	A	0.25	F	2	J	20	0
実施例 17	10	A	0.25	F	2	J	5	0
実施例 18	10	A	0.25	F	2	J	5	0
実施例 19	10	B	0.25	F	2	J	5	0
実施例 20	10	A	0.25	G	2	J	5	0
実施例 21	10	A	0.25	H	2	J	5	0
実施例 22	10	A	0.25	I	2	J	5	0
実施例 23	10	A	0.25	F	2	K	5	0
比較例 1	0	A	0.25	F	2	J	5	—
比較例 2	10	—	0	F	2	J	5	400
比較例 3	10	A	0.25	—	0	J	5	0
比較例 4	10	A	0.25	F	2	—	0	—
比較例 5	10	C1	0.25	F	2	J	5	400
比較例 6	10	C2	0.25	F	2	J	5	400
比較例 7	10	C3	0.25	F	2	J	5	400
比較例 8	10	D	0.25	F	2	J	5	450
比較例 9	10	E	0.25	F	2	J	5	—

表1に示すように、実施例1～実施例23においては、エロージョン量e1について優れた値となった。このため、実施例1～実施例23の研磨用組成物を用いると、エロージョンの発生を抑制することができる。ここで、実施例23においては、成分(d)として乳酸ではなく硝酸を含有するために、研磨に要する時間は成分(d)として乳酸を含有する実施例1～22における研磨時間の1.5倍を要した。

【0063】

一方、比較例 1 及び比較例 4 においては、成分 (a) 又は成分 (d) を含有しないためにタンタル膜を研磨することができず、エロージョン量 e 1 を測定することができなかった。比較例 9 においては、研磨用組成物の安定性が低下してゲル化したため、タンタル膜を研磨することができず、エロージョン量 e 1 を測定することができなかった。比較例 2 及び比較例 5～比較例 8 においては、成分 (b) を含有しないためにエロージョン量 e 1 が高い値となった。このため、比較例 1、比較例 4 及び比較例 9 の研磨用組成物を用いると半導体装置の配線構造を形成することができず、比較例 2 及び比較例 5～比較例 8 の研磨用組成物を用いるとエロージョンが発生した。比較例 3 においては、成分 (c) を含有しないために、導体膜表面に激しい腐食が見られ、半導体装置として使用することができなかった。

【0064】

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(1) 前記成分 (d) が乳酸であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の研磨用組成物。この構成によれば、バリア膜に対する研磨速度を向上させ、さらに導体膜表面を酸による腐食からより確実に保護することができる。

【0065】

【発明の効果】

本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項 1 に記載の発明の研磨用組成物によれば、エロージョンの発生を抑制することができる。

【0066】

請求項 2 に記載の発明の研磨用組成物によれば、請求項 1 に記載の発明の効果に加え、研磨用組成物の安定性を高めることができるとともに、成分 (b) を比較的安価で容易に入手することができる。

【0067】

請求項 3 に記載の発明の研磨用組成物によれば、請求項 2 に記載の発明の効果

に加え、配線構造の金属汚染を抑制することができる。

【0 0 6 8】

請求項 4 に記載の発明の研磨用組成物によれば、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の発明の効果に加え、導体膜表面を酸による腐食から保護することができる。

【0 0 6 9】

請求項 5 に記載の発明の研磨用組成物によれば、請求項 4 に記載の発明の効果に加え、導体膜表面を酸による腐食からより確実に保護することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本実施形態の研磨方法を模式的に示す要部拡大端面図。

【図 2】 研磨方法を模式的に示す要部拡大端面図。

【図 3】 研磨方法を模式的に示す要部拡大端面図。

【図 4】 第 2 の研磨工程が終了したときのエロージョンを模式的に示す要部拡大端面図。

【図 5】 第 1 の研磨工程が終了したときのディッシングを模式的に示す要部拡大端面図。

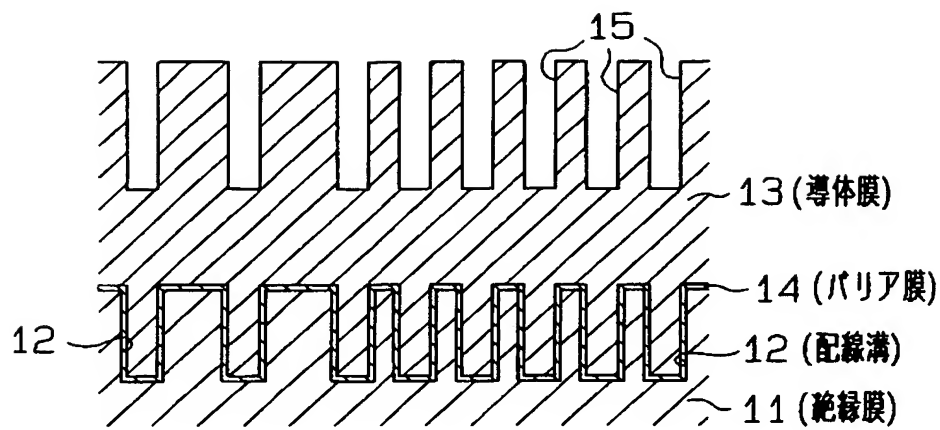
【図 6】 第 1 の研磨工程が終了したときのエロージョンを模式的に示す要部拡大端面図。

【符号の説明】

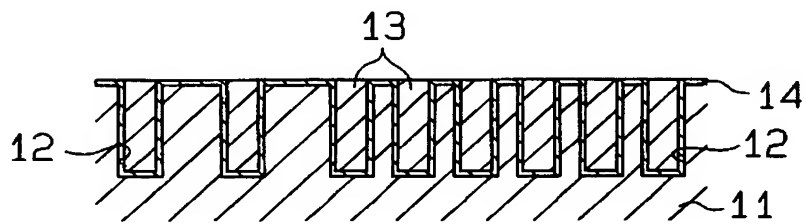
1 1 …絶縁膜、1 2 …配線溝、1 3 …導体膜、1 4 …バリア膜。

【書類名】 図面

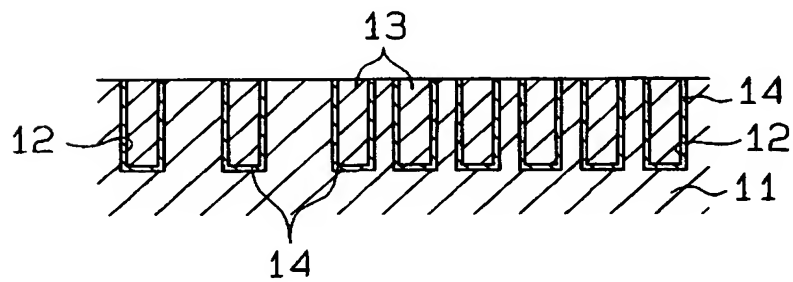
【図 1】



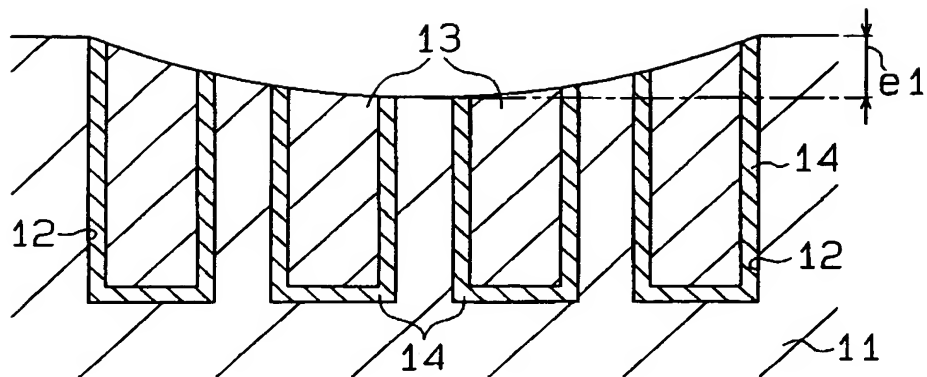
【図 2】



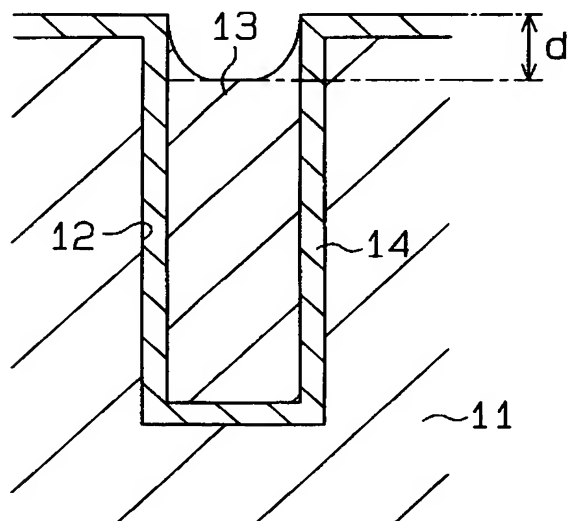
【図 3】



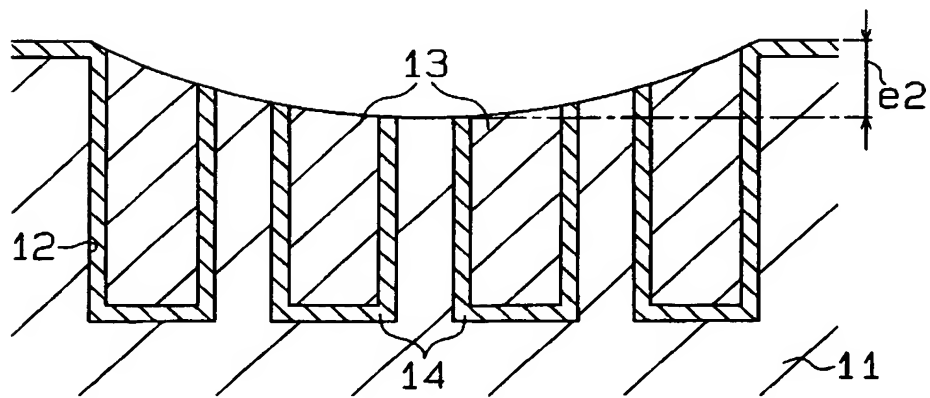
【図 4】



【図 5】



【図 6】



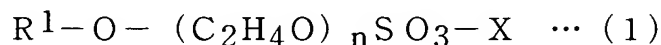
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エロージョンの発生を抑制することができる研磨用組成物を提供する

。

【解決手段】 研磨用組成物は酸化ケイ素と、下記一般式（１）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩と、ベンゾトリアゾール及びその誘導体から選ばれる少なくとも一種の腐食防止剤とを含有する。さらに硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸から選ばれる少なくとも一種の酸及び水を含有する。配線溝を有する絶縁膜上に成膜されたバリア膜とバリア膜上に成膜された導体膜とを有し、導体膜を研磨する工程とその後バリア膜を研磨する工程の内のバリア膜を研磨する工程に用いられるように構成されている。



（式中の R^1 は炭素数3～20のアルキル基を、 n は2～30の整数を、 X はナトリウム、カリウム、アンモニウム又はトリエタノールアミンをそれぞれ示す。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 4 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 6 7 0 2]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1
氏 名 不二見研磨材工業株式会社
2. 変更年月日 1 9 9 1 年 1 0 月 3 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1
氏 名 株式会社フジミインコーポレーテッド